

L7 ANSWER 1 OF 1 COPYRIGHT 1992 ACS

AN CA111(10):87358e

TI Positive charge-controlling agent for electrostatographic toner

AU Watanabe, Masao; Otsu, Akira; Nagase, Hiroshi

CS Fujikura Kasei Co., Ltd.

LO Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

PI JP 63243964 A2 11 Oct 1988 Showa

AI JP 87-75959 31 Mar 1987

IC ICM G03G009-08

SC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and  
Other Reprographic Processes)

DT P

CO JKXXAF

PY 1988

LA Japan

AN CA111(10):87358e

AB The title agent is a copolymer of styrene 70-99 and a phosphonium salt of vinylbenzyl halide 1-30%. The copolymer has a wt.-av. mol. wt. of 3000-15000 and the phosphonium salt of the vinylbenzyl halide comprises an alkyl, aryl, or alkylene group 0.7-1.0 mol per mol of the vinylbenzene halide. An electrostatog. toner contains the above polymer as a pos. charge-controlling agent.

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月11日

G 03 G 9/08

3 5 1

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 静電潜像現像トナー用正電荷制御剤およびそれを含有するトナー

⑮ 特 願 昭62-75959

⑯ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑰ 発 明 者	渡 辺	正 夫	東京都板橋区蓮根3丁目25番3号	藤倉化成株式会社内
⑱ 発 明 者	大 津	章	東京都板橋区蓮根3丁目25番3号	藤倉化成株式会社内
⑲ 発 明 者	長 瀬	汎	東京都板橋区蓮根3丁目25番3号	藤倉化成株式会社内
⑳ 出 願 人	藤倉化成株式会社		東京都板橋区蓮根3丁目25番3号	

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像トナー用正電荷制御剤および  
それを含有するトナー

2. 特許請求の範囲

(1) スチレン70～99重量%、およびビニルベンジルハライドのホスホニウム塩1～30重量%の共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が3,000～15,000であり、かつ、該ビニルベンジルハライドのホスホニウム塩がビニルベンジルハライド1.0モルに対しアルキル基、アリール基およびアルキレン基から選ばれた少くとも1種の基を有するホスフィン0.7～1.0モルからなるホスホニウム塩であることを特徴とする静電潜像現像トナー用正電荷制御剤。

(2) スチレン70～99重量%、およびビニルベンジルハライドのホスホニウム塩1～30重量%の共重合体であって、該共重合体の重量平均分子量が3,000～15,000であり、かつ、該ビニルベンジルハライドのホスホニウム塩がビニルベンジ

ルハライド1.0モルに対しアルキル基、アリール基およびアルキレン基から選ばれた少くとも1種の基を有するホスフィン0.7～1.0モルからなるホスホニウム塩である前記共重合体を正電荷制御剤として含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電潜像を、乾式現像法によって可視像と正電荷制御剤およびそれを含有するトナーに用いることのできる静電潜像現像用トナーに関する。

(従来の技術)

乾式電子写真法において、静電潜像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂(結着剤)、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体、及びその他の添加剤を予備混合後、熔融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子(以下、「トナー粒子」と称する)として製造されている。これらトナー

粒子のうち、該粒子中に磁性粉体を含まないトナー粒子は、二成分系トナーと称され、別に準備された磁性粉体と混合攪拌されることによってトナー粒子表面に、一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、磁性粉体をトナー粒子内に混合分散したトナー粒子は、一成分系トナーと称され、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等の摩擦によってトナー粒子表面に正または負の電荷を蓄積し、上記二成分系トナーと同様に、静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によってトナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とする必要があり、またその時の帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化するに十分な量とする必要がある。このため電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷および帯電量を制御するのが一般的である。

近年、当業界においては、静電荷潜像形成のた

めの光導電性感光体としてセレン感光体に代えて、無害、低コスト、フリーメンテナンスの特徴を有する有機光導電性感光体(以下、**・OPC感光体・**と称する)の使用量が急激に伸びており、このOPC感光体上に形成される静電荷潜像の現像には、良好なる正帯電性のトナーを用いることが望まれている。また、セレン感光体を用いた場合でも反転現像には正帯電性トナーの使用が必要であり、さらにまた、特にカラーコピー化への対応には、着色剤以外のトナー成分は特定色を存せず、無色透明で濁り等がなく、任意の色調に着色可能な正帯電性のものであることが望まれている。

トナー粒子は、熱可塑性樹脂から成る結着剤中に、正電荷制御剤、着色剤、及び必要に応じて磁性粉体、その他添加剤を混合分散することによって製造されており、その際に使用される正電荷制御剤としては、従来ニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号等)、塩基性染料(例えば、C.I. Basic Yellow 2 (C.I. 41000)、C.I. Basic Yellow 3、C.I. Basic

Red 1 (C.I. 45160)、C.I. Basic Red 9 (C.I. 42500)、C.I. Basic Violet 1 (C.I. 42535)、C.I. Basic Violet 3 (C.I. 42555)、C.I. Basic Violet 10 (C.I. 45170)、C.I. Basic Violet 14 (C.I. 42510)、C.I. Basic Blue 1 (C.I. 42025)、C.I. Basic Blue 3 (C.I. 51005)、C.I. Basic Blue 5 (C.I. 42140)、C.I. Basic Blue 7 (C.I. 42595)、C.I. Basic Blue 9 (C.I. 52015)、C.I. Basic Blue 24 (C.I. 52030)、C.I. Basic Blue 25 (C.I. 52025)、C.I. Basic Blue 26 (C.I. 44045)、C.I. Basic Green 1 (C.I. 42040)、C.I. Basic Green 4 (C.I. 42000)、C.I. 42510、C.I. 45170 など)。これらの塩基性染料のレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など。)、C.I. Solvent Black 3 (C.I. 26150)、ハンザイエロー G (C.I. 11680)、C.I. Mordant Black 11、C.I. Pigment Black 1、ギルソナイト、アスファルト等。

第4級アンモニウム塩、例えばベンゾルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジブチルチンオキサイド等の有機錫化合物、高級脂肪酸の金属塩、ガラス、雲母、酸化亜鉛等の無機微粉末、EDTA、アセチルアセトンの金属錯体等、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂などが、単独で又は複数混合して使用されている。

しかしながらこれらの正電荷制御剤は、構造が複雑であると同時に、製造工程、精製工程が繁雑であるため、品質が一定でなく、安定性、信頼性に劣るという欠点を有し、トナーの製造工程管理、品質管理面で幾多の問題が生じている。また、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散してトナー粒子を製造する際の溶融混練、粉碎工程で熱的、機械的影響を受けて分解、変質し、製造ロット内、またはロット間でのトナー特性にバラツキが生ずるという問題がある。

また、これらの正電荷制御剤のうち染料系のも

のは黒、濃紺あるいは濃褐色に着色しているものが多く、赤、黄色系のトナーを製造するには不向きであり、かつ透明性に乏しくフルカラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという大きな問題がある。

4級アンモニウム塩系は白色であり有利ではあるが、目的とする帯電量を得るためには添加量を多くする必要があり透明性を害うと同時に耐温度安定性の面にも問題がある。又、これらの4級アンモニウム塩系は結着剤の分子量に比べ必ずしも大ではなく混練時に熱分解する事があり、トナーに悪臭を持たせる事がある。

さらにまた、これらの正電荷制御剤は結着剤中に、着色剤同様粒子状の分散状態で存在しているが、該電荷制御剤は相溶性が悪く、結着剤に固定される要素を有していないため、トナー粒子製造の際の粉砕工程あるいは、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤の分散粒

は、正電荷性官能基がアミノ基であるため、酸化による着色及び吸湿による帯電量の変化が生じるという欠点があり、着色するという欠点は、カラートナー化した場合、鮮明な色調が得られないという問題点となり、帯電量の変化は、高品質、かつ均一なトナー画像が得られないという問題点となる。また、特開昭58-162959号公報の方法は、必ずしも相溶性が充分改善されたとはいえず、結着剤を白濁させるという欠点があり、濁りのない鮮明な色調のカラートナーとなり難いという問題点があるとともに、トナー粒子の耐湿性、帯電安定性に劣るなどの問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記事情に基づいてなされたもので、従来の正電荷制御剤の有する上記のごとき問題点、すなわち、安定性に乏しく、結着剤との相溶性に劣るという問題点を解決し、安定した帯電性を有し、さらには正電荷制御剤が結着剤樹脂中へ無色または淡色透明状態で相溶し得るようにして、カラートナーとしても好適に用いることのできる静

電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。子に離脱が生じ、トナー粒子の帯電量に変化を生じさせ、あるいは、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の欠点がある。特にこれらの欠点は、複写回数の増大、すなわち流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期に亘って安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題点を有している。かかる問題点を解決するため、上記正電荷制御剤に高級脂肪酸等を反応させることによって結着剤への相溶性を改良する方法が提案ないし実施されているが、未だ満足し得るものがえられていない。

上記正電荷制御剤の相溶性を改良するための他の方法としては、結着剤樹脂骨格中に正電荷性の官能基(アミノ基)を有するビニル重合性モノマーを共重合により導入し、それ自体で正帯電性結着剤とする方法(例えば特開昭54-143647号公報)、または、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドの重合体を4級塩とした正電荷制御剤を用いる方法(例えば特開昭58-162959号公報)等が提案されているが、特開昭54-143647号公報の方法

電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記本発明の目的に鑑み種々検討した結果、本発明者らは静電潜像を可視像とするトナーにホスホニウム塩基を有する重合体を正電荷制御剤として含有せしめることにより上記問題点を解決できる事を見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の静電潜像現像用トナーに用いることのできる正電荷制御剤は、スチレン70～99重量%、およびビニルベンジルハライドのホスホニウム塩1～30重量%の共重合体であり、該共重合体の重量平均分子量が3,000～15,000であり、かつ、ビニルベンジルハライドのホスホニウム塩がビニルベンジルハライド1.0モルに対し、アルキル基、アリール基およびアルキレン基から選ばれた少くとも1種の基を有するホスフィン0.7～1.0モルからなるホスホニウム塩(以下、  
「ホスホニウム塩基を有する重合体」と称する)であることを特徴としている。

本発明において、ホスホニウム塩基を有する重合体を製造するのに用いることのできるビニルベンジルハライドとは、ビニルベンジルクロライド、ビニルベンジルブロマイド、ビニルベンジリイオダイドなどであり、またアルキル基、アリアル基及びアルキレン基から選ばれた少なくとも1種の基を有するホスフィン（以下、“ホスフィン類”と称する）とは、例えばトリフェニルホスフィン、トリ（パラメチルフェニル）ホスフィン、トリ（パラブチルフェニル）ホスフィン、ジエチル・フェニルホスフィン、トリ（3級ブチル）ホスフィン、トリ（メトキシフェニル）ホスフィンなどであるが、これらビニルベンジルハライド及びホスフィン類は1例を示したに過ぎないものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明において、ホスホニウム塩基を有する重合体は、スチレンとビニルベンジルハライドを共重合体とした後、該共重合体のビニルベンジルハライド1.0モルに対し、0.7～1.0モルの前記ホ

スフィン類を反応させるか、または、あらかじめビニルベンジルハライド1.0モルに対し、0.7～1.0モルの前記ホスフィン類を反応させてビニルベンジルハライドのホスホニウム塩とし、これとスチレンを共重合させることによって得ることができる。

前記ホスホニウム塩基を有する重合体において、スチレンは該重合体を結着剤樹脂中に良好に相溶させるための成分であり、その使用量は70重量%から99重量%の範囲である。

スチレンの使用量が99重量%より多くなると結着剤樹脂に対して良好な相溶性を示すが、トナー粒子として必要にして充分な帯電特性を得るためにその混合量を多くしなければならず、定着性へ悪影響を及ぼし、また70重量%より少なくなると結着剤樹脂との相溶性及びトナー粒子自体の耐湿性が悪化するので好ましくない。

また上記スチレン成分の1部を例えばスチレンの使用量の20%を超えない範囲で（メタ）アクリル酸アルキルエステル類を共重合成分とするこ

とは、結着剤との相溶性の改善、およびトナーとしての定着性の改善に有効な場合もあり、本発明の主旨に反するものではないが、透明性及び帯電特性値が低下する傾向にあるので10%以内とするのが好ましい。

前記ホスフィン類の使用量は、ビニルベンジルハライド1モルに対し0.7～1.0モルの範囲であり、好ましくは0.85～1.0モルの範囲である。すなわち、ホスフィン類の使用量が0.7モルより少ないと望ましい帯電特性が得られず、又1.0モルより多いと未反応のホスフィン類が低分子量物質としてトナー粒子中残留する事となり、結着剤以外の各種のトナー成分、機器、基紙等に対して悪影響をおよぼすことが懸念され、また実験的には耐湿度特性が低下する。

スチレンとジビニルベンジルハライドもしくはジビニルベンジルハライドのホスホニウム塩の重合に際し、重合開始剤として有機過酸化物系及びアゾ系重合開始剤を使用できるが、有機過酸化物の場合はその分解物がカルボキシル基を有するの

で好ましくなく、アゾ系開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2-フェニルアゾ(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等をモノマー混合物に対し0.5～5重量%の範囲で用いるのが好ましい。また、その重合法としては溶液重合、懸濁重合、塊状重合等のいずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、得られる重合体の重量平均分子量（以下、“ $M_w$ ”と称する）の制御が容易であること、及びスチレンとジビニルベンジルハライドを共重合した後、次工程においてホスフィンによってホスホニウム塩基を合成する場合には操作が容易であることより、有機溶剤中でモノマー混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

本発明において、ホスホニウム塩基を有する重合体の $M_w$ は3,000～15,000の範囲にあり $M_w$ が3000より小さくなると高湿度環境下での帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセットが発生し

易く、 $M_w$  が15,000より大きくなると結着剤との相溶性が悪化し均一な分散が得られないためカブリ感光体汚染が認められるようになる。このため、本発明において特に好ましい $M_w$ は3,000~10,000である。

本発明の静電潜像現像用トナーは、結着剤樹脂100重量部中に、ホスホニウム塩基を有する重合体1~10重量部の範囲で混合して用いられ、該重合体の使用量が1重量部以下であると、必要とする帯電量が得られないと同時に、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易く、反対に10重量部より多くなると耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット現象の発生、感光体汚れなどの欠点が生ずるようになる。

本発明に使用される結着剤樹脂としては従来より公知のものを広く使用することができ、スチレン類、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、バラクロロスチレン等ビニルエステル類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニ

ル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルナフタレン等、(メタ)アクリル酸エステル類、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -オクチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等、ビニルケトン類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、 $N$ -ビニル化合物、例えば $N$ -ビニルピロール、 $N$ -ビニルカルバゾール、 $N$ -ビニルインドール、 $N$ -ビニルピロリドン等、などのビニル重合系樹脂の単独又は2種以上組み合わせた共重合体を単独又はそれらの混合物、あるいは例えばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、油変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル類、ポリエステル樹脂など

の非ビニル重合系可塑性樹脂の単独あるいはそれらと前記ビニル重合系樹脂の混合物を挙げることができる。更に本発明のトナーには前記結着剤の他に任意の着色剤を添加することができ、これらの着色剤は公知のものであり、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I. No 50415B)、アニリンブルー(C.I. No 50405)、カルコオイルブルー(C.I. No 50405)、クロムイエロー(C.I. No 14090)、ウルトラマリンブルー(C.I. No 77103)、デュボンオイルレッド(C.I. No 26105)、キノリンイエロー(C.I. No 47005)、メチレンブルークロライド(C.I. No 52015)、フタロシアニンブルー(C.I. No 74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I. No 42000)、ランプブラック(C.I. No 77266)、ローズベンガル(C.I. No 45435)、及びこれらの混合物等を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有させることが必要であり、通常結着剤樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

以上に述べた正電荷制御剤、結着剤、着色剤を

主成分として二成分系トナーを得る事ができるが、上記主成分以外に、粒子径としては $1\mu$ 以下の磁性材料を結着剤100重量部に対して50~300重量部、好ましくは90~200重量部加え溶解混練、粉碎、分級の工程を経て一成分系トナーとすることができる。該磁性材料としてはフェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属、もしくはその合金又はこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンを銅を含むホイスラー合金とよばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。

又、本発明のトナーは、必要に応じて流動化剤をトナー粒子に外添する事が可能であり、該流動化剤としては疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、その使用量はトナー100重量部に対して0.1~5重

量部が好ましい。

本発明の静電潜像現像用トナーを調製するには、前記ホスホニウム塩基を有する重合体である正電荷制御剤を、上記したとき結着剤、着色剤、及び／又は必要に応じて磁性材料、添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル、その他の混合機にて充分混合後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化し、ハンマーミル、ジェットミル、その他の粉碎機を用いて粉碎し、粉碎粉を分級して平均粒径5～20μmのトナー粒子を得ることができる。

また、他の方法として、上記結着剤樹脂を有機溶媒溶液とした中に、上記各種材料を分散後、噴霧乾燥により得る方法、あるいは、結着剤樹脂を構成すべき単量体中に所定材料を混合し、乳化懸濁液とした後に重合させてトナー粒子とする方法等によっても得ることができる。

以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施によって限定されるものではない。

機社製、設定温度150℃、回転数70rpm)にて熔融混練し、冷却後ジェットミルで微粉碎し、風力分級機を用いて分級し、粒子径5～20μmの無着色トナー粒子を得た。上記で得た無着色のトナー粒子について、下記(1)～(4)の評価方法で評価し、その結果を後記表2に示した。

(1) 相溶性：(a)トナー粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mmφの円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価する。

(b)トナー粒子を市販の正帯電トナー用複写機を用いてOHP用PETフィルムに定着させた時の透明性を投影図の鮮明性で目視判定する。

(2) 帯電性：トナー粒子と球状酸化鉄粉を397の比率で混合し一定時間(10分、60分、180分)摩擦帯電(20℃×65%RH)させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量(μC/g)を測定する。

(3) 帯電量残存率：上記(2)の180分間摩擦帯電後のトナー粒子(帯電量C0とする)を、35

なお、実施例中において「部」とは特に断わりのない限り「重量部」を示す。

#### 実施例-1

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2ℓフラスコに、トルエン160g、スチレン810g、ビニルベンジルクロライド33g、アゾビスイソブチロニトリル8.5gを仕込み、攪拌、窒素導入手下90℃で10時間溶液重合後(得られた重合体のMwは11400)、トルエン440g、トリフェニルホスフィン56g(ビニルベンジルクロライドに対し0.99モル)を加え90℃で5時間攪拌下に反応した。

反応物を冷却後、表示温度100℃の減圧乾燥機に入れ、24時間乾燥を行なった後、粉碎しホスホニウム塩基を有する重合体(1)を得た。

別に、スチレン/α-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート=80/15/5の共重合比からなる結着剤樹脂を準備し、この結着剤樹脂100部と、上記重合体(1)4部をブレンダーでよく混合後ラボプラストミル(東洋精

機)で×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量(μC/g)を測定(この時の帯電量をC1とする)し、次式によって帯電量残存率(%)を求める。

$$\text{帯電量残存率}(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

(4) 重量平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定する。

#### 実施例-2

実施例-1の結着剤樹脂 100部

実施例-1の重合体(1) 5部

カーボンブラック(三菱カーボン#40) 4部

を用い実施例-1と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例-1の評価方法と同様に行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を下記(5)の評価方法で評価した。それらの評価結果を合わせて後記表-2に示した。

(5) 電子写真特性：市販の正帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、感光体の汚れ、オフセットの状態を目視により観察する。

## 実施例-3

実施例-1の結着剤樹脂	100部
実施例-1の重合体(I)	3.5部
カセットレッド130(日本化薬社製)	5部

を用い実施例-1と同様にして着色トナー粒子を得、実施例-1及び2同様に評価しその結果を後記表-2に示した。

## 実施例-4

スチレン	570g
ビニルベンジルクロライド	83g
メチルエチルケトン	115g
アゾビスイソブチロニトリル	15g

の混合物を実施例-1同様に重合反応を行った

(得られた共重合体のM<sub>w</sub>は4,600)。

次いでトリフェニルホスフィン107g(ビニルベンジルクロライドに対し、0.75モル)、メチルエチルケトン400gを加えメチルエチルケトンの沸点で5時間反応し重合体(II)を得た。

実施例-1の結着剤樹脂100部、上記重合体(II)2.5部およびカセットレッド130(日本化薬社製)5部で実施例-1同様に着色ト

ナー粒子を得、実施例1及び2同様に評価し、その結果を後記表-2に示した。

## 実施例-5

スチレン	1000g
ビニルベンジルクロライド	15g
ジエチルフェニルホスフィン	15.3g
(ビニルベンジルクロライドに対し、0.998モル)	
トルエン	300g

の混合液を80℃で3時間反応後トルエン30g、アゾビスイソブチロニトリル12gを加え、90℃にて10時間反応し、実施例-1同様に重合体(III)を得た。該重合体(III)のM<sub>w</sub>は9300であった。次いで、

実施例-1の結着剤樹脂	100部
重合体(III)	7部

カセットブルーN(日本化薬社製)3部で実施例-1と同様に着色トナー粒子を得、このトナー粒子について実施例-4同様に評価し、その結果を後記表-2に示した。

## 実施例-6

スチレン	640g
ビニルベンジルクロライド	64g
トルエン	350g
アゾビスイソブチロニトリル	16g

の混合液を90℃にて4時間反応後、アゾビスイソブチロニトリル4g、トルエン50gを加え更に4時間反応した。得られた重合体のM<sub>w</sub>は5800であった。次いでトリフェニルホスフィン96g、トルエン360gを加え更に5時間反応し重合体(IV)を得た。

ジメチルテレフタレート	253部
ジメチルイソフタレート	136部
エチレングリコール	186部
グリセリン	13部
コロネートEH	6部

の組成からなる部分架橋ポリエステル樹脂を結着とし、

上記結着剤	100部
上記重合体(IV)	4部

カセットレッド130(日本化薬社製)3部を用い実施例-1同様の方法に従ってトナー粒子を得、実施例-1と同様に評価した。その結果、相溶性(a)は部分架橋ポリエステル樹脂本来の樹脂着色は認められたが、重合体(IV)の混合によってその透明性の低下は認められなかった。また、その他の測定結果は後記表-2に示した。

## 実施例-7

実施例-6で得た重合体(IV)8部と、エポキシ樹脂(エビコート1007, シェル化学社製)100部、および、カセットブルーN(日本化薬社製)2.5部で実施例1と同様に着色トナー粒子を得、相溶性及び帯電量の測定を行ない、その結果を後記表-2に示した。

## 比較例-1~6

スチレン、ビニルベンジルクロライド及びトリフェニルホスフィンを表-1の配合比とし、実施例-1と同様の方法でそれぞれの重合体を作成した。得られた重合体と結着剤樹脂(実施例-1で用いたもの)を表-1の組成とし、さらに着色剤



としてカヤセットブルーN (日本化薬社製) 3部を混合し、実施例-1同様に着色トナー粒子を製造した。

得られたトナーについて実施例-1同様に評価し、その結果を後記表-2に示した。

なお、比較例-3の重合体は結着剤樹脂中に均一分散できず帯電特性、電子写真特性の評価はできなかった。また、比較例-4および6のトナー粒子は帯電量が極めて低く、定着像が得られず、電子写真特性の評価ができなかった。

表 - 1

トナー粒子	重合体				結着剤/重合体
	スチレン	VBC	TPP	重合開始剤	
比較例-1	85	5.6	9.4	0.5	100/4
2	"	"	"	3.5	100/4
3	60	1.6	2.4	2.0	100/2
4	90	4.9	5.1	1.5	100/5
5	97	1.1	1.9	2.0	100/12
6	75	9.2	15.8	2.0	100/0.5

VBC: ビニルベンジルクロライド

TPP: トリフェニルホスフィン

重合開始剤: アゾビスイソブチロニトリル

表 - 2

	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )			相溶性	電子写真特性		
	10分	60分	180分		カブリ	オフセット	感光体汚れ
実施例-1	23.7	25.6	26.0	(a)	10000000	10000000	10000000
	21.2	21.9	22.4	(b)	10000000	10000000	10000000
	20.0	21.0	21.5		10000000	10000000	10000000
	24.0	24.7	25.7		10000000	10000000	10000000
	19.3	20.3	20.8		10000000	10000000	10000000
	18.8	19.4	20.2		10000000	10000000	10000000
	16.5	17.8	18.3		10000000	10000000	10000000
比較例-1	22.4	23.5	24.1		10000000	10000000	10000000
	24.0	24.2	25.0		10000000	10000000	10000000
	7.4	8.2	7.7		10000000	10000000	10000000
	28.0	31.0	27.5		10000000	10000000	10000000
	5.4	5.3	5.6		10000000	10000000	10000000
					10000000	10000000	10000000

表中の記号説明

(電子写真特性) ○: 非常に良い, ◎: 良い, △: 悪い, ×: 非常に悪い  
(相溶性) ○: 無色透明で相容, △: わずかに着色するが透明で相容, ×: 白濁混濁で非相容

## (発明の効果)

本発明によって提供される電子写真用正帯電トナーは、安定した帯電特性を有し、環境変化によっても帯電量の変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、結着剤と正電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られ、カートナー化した場合には、鮮明な色調の着色トナーが得られるなど、きわめて優れた効果を有するものである。

特許出願人 昭和化成株式会社